

**High boiling di:alkyl ether prodn. used as heat exchange liquids - by reacting 6-22C alcohol(s) at elevated temp. with haloalkane sulphonic acid catalyst in smaller concns. giving high conversions**

**Patent Number : DE19511668**

*International patents classification : C07C-043/03 C07C-041/01 C07C-043/10*

• **Abstract :**

DE19511668 A Prepn. of dialkylethers comprises reacting 6-22C alcohols, which may be linear and/or branched, satd. and/or unsatd., and mono- and/or polyhydric, at elevated temps. in the presence of a catalyst comprising a haloalkanesulphonic acid.

USE - The dialkylether prods. are high boiling, temp. resistant cpds. useful as heat exchange liquids.

ADVANTAGE - High conversions are achieved using only small concns. of the haloalkanesulphonic acid catalyst, esp. 50-2500 ppm w.r.t. the alcohol starting material, so that the crude prod. can be purified by a simple distn. opt. after neutralisation of the acid catalyst. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE19511668 A1 19961002 DW1996-46 C07C-

043/03 3p \* AP: 1995DE-1011668 19950330

Priority n° : 1995DE-1011668 19950330

Covered countries : 1

Publications count : 1

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : DAUTE P; FIES M

• **Accession codes :**

Accession N° : 1996-456071 [46]

Sec. Acc. n° CPI : C1996-143068

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: E10-E04C E10-E04F

E10-H01E J08-D06 N05-E02

Derwent Classes : E17 J08

Compound Numbers : 9646-A0601-P

• **Update codes :**

Basic update code : 1996-46

**Others :**

API Access. Nbr

API 9624704

**This Page Blank (uspto)**



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 11 668 A 1**

⑥ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 07 C 43/03**  
C 07 C 43/10  
C 07 C 41/01  
// C 07 C 309/06, B 01 J  
31/02

⑳ Aktenzeichen: 195 11 668.2  
㉔ Anmeldetag: 30. 3. 95  
④③ Offenlegungstag: 2. 10. 96

DE 195 11 668 A 1

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Daute, Peter, Dr., 27616 Beverstedt, DE; Fies,  
Matthias, Dr., 47800 Krefeld, DE

⑥④ Verfahren zur Herstellung von Dialkylethern

⑥⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Dialkylethern beansprucht, worin man lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte, ein- und/oder mehrwertige Alkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators umsetzt und das sich dadurch auszeichnet, daß man als Katalysator Halogenalkansulfonsäuren einsetzt. Bei der Durchführung des Verfahrens kann bereits nach relativ kurzen Reaktionszeiten ein hoher Umsatz zum Dialkylether erreicht werden, so daß die Menge an sich bildenden Olefinen und die Menge der daraus entstehenden Polymere erniedrigt werden kann.

DE 195 11 668 A 1

## Beschreibung

## Gegenstand der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dialkylethern, worin man die entsprechenden Alkohole bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators umsetzt.

## Stand der Technik

Dialkylether stellen wichtige Produkte der chemischen Industrie dar. Zu ihrer Herstellung geht man üblicherweise von Alkoholen aus, die in Gegenwart saurer Katalysatoren, beispielsweise Schwefelsäure, dehydratisiert werden (R. T. Morrison, R. N. Boyd, Lehrbuch der Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/New York, 2. Aufl., 1978, S. 608). Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens besteht jedoch darin, daß die sauren Katalysatoren nach Abschluß der Reaktion durch Behandlung mit Alkalien neutralisiert werden müssen und so in das Abwasser gelangen.

In der sowjetischen Patentanmeldung SU 170 047 wird demgegenüber ein Verfahren zur Herstellung symmetrischer Dialkylether beschrieben, bei dem man aliphatische C<sub>4</sub>—C<sub>10</sub>-Alkohole bei 123 bis 147°C in Gegenwart von Kationenaustauschern dehydratisiert und das gebildete Kondensationswasser über einen Wasserabscheider abtrennt. Im Anschluß an die Reaktion muß der saure Katalysator jedoch abgetrennt und mit hohem Aufwand regeneriert werden, was einer technischen Verwertung des Verfahrens entgegensteht.

In der deutschen Patentanmeldung DE-A-41 27 230 wird ein Verfahren zur halbkontinuierlichen Herstellung von symmetrischen Dialkylethern beschrieben, worin als Katalysatoren Sulfonsäuren eingesetzt werden. Diese Sulfonsäuren lassen sich bei der destillativen Reinigung der erhaltenen Dialkylether abtrennen und in reiner Form oder in Form ihrer Ester als Katalysatoren zurückgewinnen.

In der deutschen Patentanmeldung DE-A-41 03 489 wird ein Verfahren zur Herstellung von verzweigten Dialkylethern beschrieben, worin man verzweigte primäre Alkohole in Gegenwart von Sulfonsäuren bei Temperaturen von 150 bis 200°C mit Hydroxyverbindungen kondensiert. Als Sulfonsäuren werden beispielsweise aliphatische und aromatische Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Butansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und Sulfobernsteinsäure eingesetzt. Die Konzentration der Sulfonsäuren beträgt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Alkohole.

In der deutschen Patentanmeldung DE-A-41 27 230 wird ein Verfahren zur halbkontinuierlichen Herstellung von symmetrischen Dialkylethern beschrieben, worin als Katalysatoren Sulfonsäuren in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Alkohole, eingesetzt werden. Diese Sulfonsäuren lassen sich bei der destillativen Reinigung der erhaltenen Dialkylether abtrennen und in reiner Form oder in Form ihrer Ester als Katalysatoren zurückgewinnen.

In den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren benötigt man bei der Veretherung von kürzerkettigen Alkoholen bei Normaldruck eine lange Anlaufphase bis zum Erreichen einer Reaktionstemperatur mit einer annehmbaren Umsetzungsgeschwindigkeit. Bei der Veretherung von n-Octanol läßt sich z. B. eine angestrebte Temperatur von etwa 240°C erst bei ca. 50%

Umsatz zum Dioctylether erreichen. Diese Reaktionen werden daher häufig unter Druck durchgeführt. Hinzu kommt, da relativ hohe Katalysatorkonzentrationen eingesetzt werden, die mit aufwendigen Verfahren aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden müssen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein Verfahren zur Herstellung von Dialkylethern zu entwickeln, das frei von den voranstehend geschilderten Nachteilen ist.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Dialkylethern, worin man lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte ein- oder mehrwertige Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators umsetzt, das sich dadurch auszeichnet, daß man als Katalysator Halogenalkansulfonsäuren einsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt werden kann, so daß, vorzugsweise unter Einsatz linearer Produkte, bereits nach relativ kurzen Reaktionszeiten ein hoher Umsatz zum Dialkylether erreicht wird, so daß die Menge an sich bildenden Olefinen und die Menge der daraus entstehenden Polymere erniedrigt werden kann.

## Alkohole

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Alkylether können lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte, ein- und/oder mehrwertige Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Dabei können je nach Art der eingesetzten Alkohole symmetrische und unsymmetrische Dialkylether erhalten werden. Lineare, ungesättigte Alkohole sind besonders geeignet, denn es wurde festgestellt, daß bei deren Einsatz die Menge der Nebenreaktionen, wie z. B. Eliminierungsreaktionen unter Bildung von ungesättigten Verbindungen, sehr gering gehalten werden kann.

Besonders bevorzugt werden Alkohole als Ausgangsverbindungen eingesetzt, die aus nachwachsenden Rohstoffen erhalten werden können, typische Beispiele sind Fettalkohole, wie Capronalkohol, Önanthalkohol, Caprylalkohol, Pelargonalkohol, Caprylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolalkohol, Linolenylalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucaalkohol, Brassidylalkohol oder deren Gemische. Es können auch Alkohole in Form ihrer technischen Schnitte eingesetzt werden, wie man sie beispielsweise durch Hochdruckhydrierung von Fettsäuremethylestern auf Basis von Fetten und Ölen erhält, und Dimer- und Trimeralkohole. Weiterhin geeignete Alkohole sind verzweigte, mehrwertige Alkohole, wie z. B. Trimethylolpropan, die weitgehend linearen Oxoalkohole aus der Roelenschen Oxosynthese und lineare Alkohole, die durch die Ziegler-Synthese erhalten werden können, sofern eine entsprechende Kettenlänge aufweisen.

Die Kondensationsreaktion findet erfindungsgemäß in Gegenwart von Halogenalkansulfonsäuren statt. Unter Halogenalkansulfonsäuren sind organische Sulfonsäuren mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen zu verstehen, die mindestens 1 Halogenatom im organischen Rest enthal-

ten. Bevorzugt sind vollständig fluoriierte Alkansulfonsäuren, wie die Perfluorooctansulfonsäure oder Perfluorhexansulfonsäure. Besonders bevorzugt wird Trifluormethansäure eingesetzt.

Die Halogenalkansulfonsäuren können in Konzentrationen von 50 bis 2500 ppm — bezogen auf die eingesetzte Menge Alkohol, eingesetzt werden. Diese geringen Katalysatorkonzentrationen führen zur ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeiten, wobei gleichzeitig die Bildung von unerwünschten olefinischen Nebenprodukten minimiert wird.

Die Kondensation wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Im Hinblick auf eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit und eine minimale Bildung von unerwünschten Nebenprodukten hat sich eine Reaktionstemperatur von 150°C bis 220°C als optimal erwiesen.

Die Reaktionsdauer wird durch die Katalysatorkonzentration und die Reaktionstemperatur bestimmt. Üblicherweise kann die Reaktion über einen Zeitraum von 1 bis 10 h, vorzugsweise 1 bis 5 h durchgeführt werden. Hierzu werden die Einsatzstoffe und der Katalysator vorgelegt und erhitzt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das gebildete Reaktionswasser direkt aus dem Reaktionsgleichgewicht zu entfernen. Das Ende der Reaktion kann über die Menge des gebildeten Reaktionswassers festgestellt werden. Anschließend kann das Rohprodukt, gegebenenfalls nach Neutralisation des sauren Katalysators, im Vakuum destillativ gereinigt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Dialkylether stellen hochsiedende, temperaturbeständige Stoffe dar, die sich beispielsweise als Wärmetauscherflüssigkeiten eignen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

### Beispiele

#### Beispiel 1: Veretherung von Octanol

1000 g n-Octanol (7.67 Mol) werden mit 0,15 g Trifluormethansulfonsäure (250 ppm) in einem Kolben mit Wasserabscheider auf 200°C erhitzt. Nachdem sich 69 ml Wasser (3,8 Mol) abgeschieden haben, ist die Reaktion beendet. Der Katalysator wird alkalisch raffiniert. Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt destilliert. Ausbeute: 872 g (94% d. Th.)  
Reinheit: > 99%, bestimmt durch GC

#### Beispiel 2: Veretherung von Trimethylpropan mit Octanol

1341,8 g Trimethylpropan (10 Mol) werden mit 5209 g Octanol (40 Mol) in Anwesenheit von 3,2 g Trifluormethansulfonsäure (2500 ppm) 4 Stunden in einem Kolben mit Wasserabscheider auf 200°C erhitzt. Anschließend wird alkalisch raffiniert und das Rohprodukt 2 mal mit 500 g Wasser gewaschen. Zur Aufarbeitung wurde das Rohprodukt destilliert. Es wurden 197,3 g Trimethylpropantrioctylether gewonnen.  
Reinheit: > 94%, bestimmt durch GC  
Säurezahl: 0,4  
OH-Zahl: 3,9

#### Beispiel 3: Veretherung von Dimeralkohol

1000 g Dimeralkohol mit einer OH-Zahl von 200 (3,67

Mol) wurden mit 2,5 g Trifluormethansulfonsäure (250 ppm) 5 Stunden auf 180°C erhitzt. Dabei wurden 30 ml Wasser abdestilliert. Anschließend wurde das erhaltene Rohprodukt alkalisch raffiniert. Das Produkt war sehr zähflüssig und hatte eine OH-Zahl von 11 und eine Säurezahl von 1,0 und eine Jodzahl von 41.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dialkylethern, worin man lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte, ein- und/oder mehrwertige Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators umsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Halogenalkansulfonsäuren einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenalkansulfonsäure Trifluormethansäure einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Halogenalkansulfonsäure in einer Menge von 50 bis 2500 ppm, bezogen auf die eingesetzte Menge Alkohol, einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur von 150°C bis 220°C durchführt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohole Alkohole nativen Ursprungs einsetzt.

- Leerseite -